

1538266

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/15204

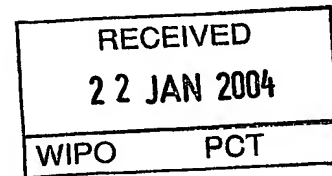
28.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 1 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 6 2 9 2 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 6 2 9 2 2]



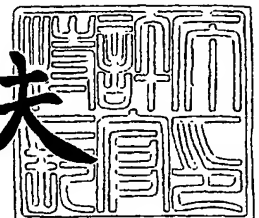
出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-13746

【提出日】 平成14年12月13日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08F 20/22

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 田中 義人

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 荒木 孝之

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

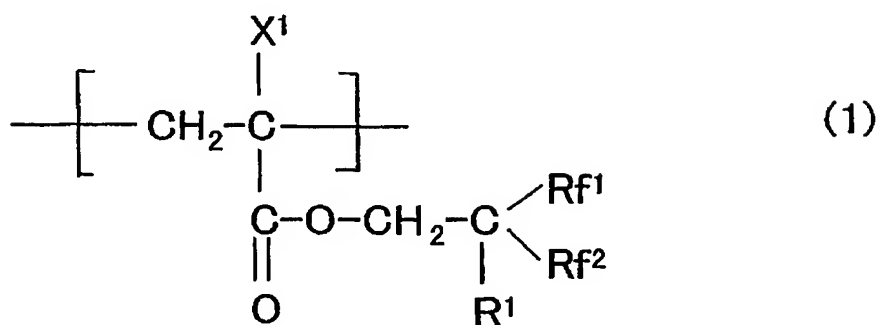
【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素光学材料および含フッ素共重合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)：

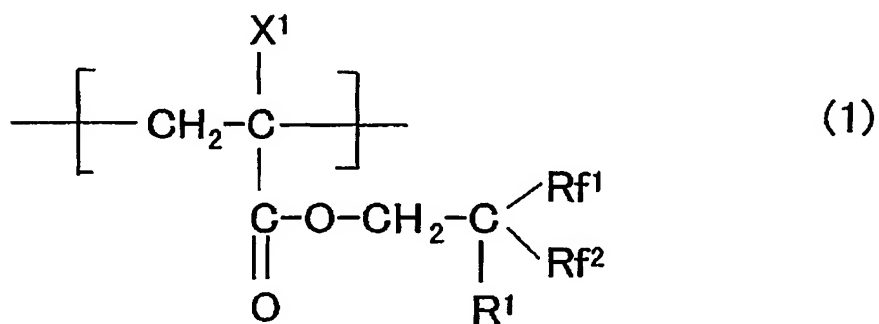
【化1】



(式中、 X^1 はH、 CH_3 、F、 CF_3 またはCl； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基； R^1 はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～5の炭化水素基)で示される構造単位(a)32～36モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位(b)64～68モル%とからなる含フッ素共重合体からなる含フッ素光学材料。

【請求項2】 式(1)：

【化2】



(式中、 X^1 はH、 CH_3 、F、 CF_3 またはCl； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基； R^1 はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～5の炭化水素基)で示される構造単位(a)15～62モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位(b)12～70モル%とこれらと共重合可能な含フッ素単量体に由来する構造単位(c)(ただし、構造単

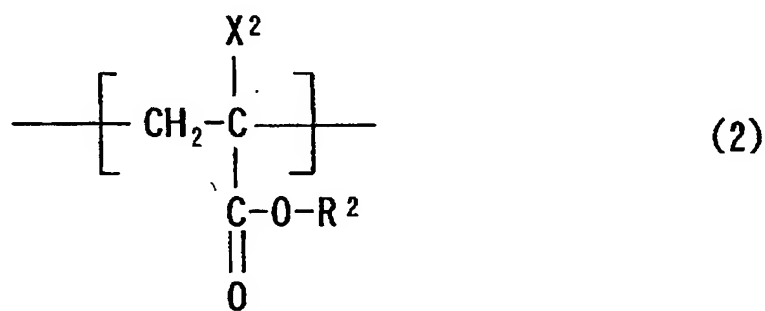
位 (a) は除く) 1～40 モル% とからなる含フッ素共重合体からなる含フッ素光学材料。

【請求項 3】 式 (1) において、 X^1 が CH_3 である請求項 1 または 2 記載の含フッ素光学材料。

【請求項 4】 含フッ素共重合体が、構造単位 (a) 23～50 モル% と構造単位 (b) 33～70 モル% と構造単位 (c) 1～40 モル% とからなる請求項 3 記載の含フッ素光学材料。

【請求項 5】 含フッ素共重合体において、構造単位 (c) が式 (2) :

【化 3】



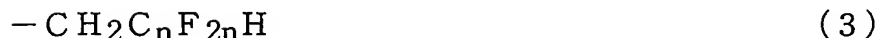
(式中、 X^2 は H、 CH_3 、F、 CF_3 または Cl ; R^2 は H またはフルオロアルキル基。ただし式 (1) で示される構造単位は除き、かつ R^2 が H のとき X^2 は H または CH_3 ではない) で示される構造単位 (c 1) である請求項 2～4 のいずれかに記載の含フッ素光学材料。

【請求項 6】 式 (2) において、 R^2 が炭素数 3～8 のフルオロアルキル基である請求項 5 記載の含フッ素光学材料。

【請求項 7】 含フッ素共重合体が、構造単位 (a) 23～50 モル% と構造単位 (b) 33～70 モル% と構造単位 (c 1) 1～40 モル% とからなる請求項 5 または 6 記載の含フッ素光学材料。

【請求項 8】 含フッ素共重合体において、構造単位 (c 1) を示す式 (2) における R^2 の炭素数が 4～6 である請求項 5～7 のいずれかに記載の含フッ素光学材料。

【請求項 9】 含フッ素共重合体において、構造単位 (c 1) を示す式 (2) における R^2 が式 (3) :



(式中、 n は3～5の整数)で示される請求項8記載の含フッ素光学材料。

【請求項10】 含フッ素共重合体において、構造単位(c1)を示す式(2)における R^2 が $-\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ である請求項8記載の含フッ素光学材料。

【請求項11】 含フッ素共重合体において、構造単位(c1)を示す式(2)における X^2 が $-\text{CH}_3$ である請求項5～10のいずれかに記載の含フッ素光学材料。

【請求項12】 ガラス転移温度が 100°C 以上で、屈折率が1.440以下で、かつフッ素含有率が20重量%以上である請求項1～11のいずれかに記載の含フッ素光学材料。

【請求項13】 ガラス転移温度が 105°C 以上である請求項12記載の含フッ素光学材料。

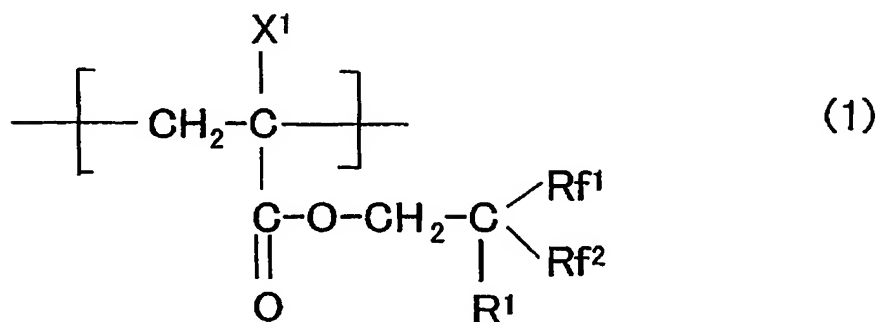
【請求項14】 屈折率が1.430以下である請求項12または13記載の含フッ素光学材料。

【請求項15】 フッ素含有率が30重量%以上である請求項12～14のいずれかに記載の含フッ素光学材料。

【請求項16】 請求項1～15のいずれかに記載の含フッ素光学材料からなる光学繊維用鞘材料。

【請求項17】 式(1)：

【化4】



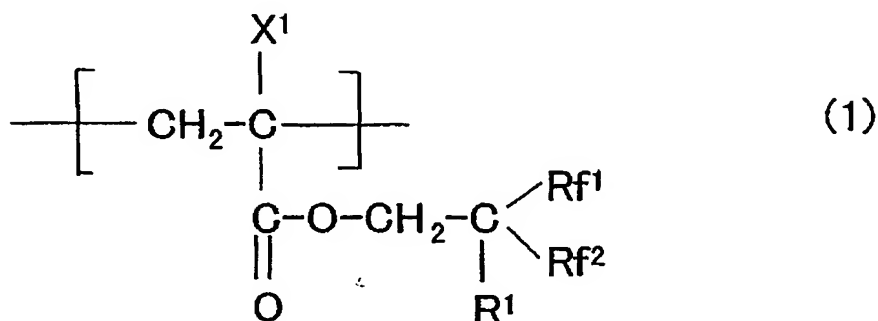
(式中、 X^1 はH、 CH_3 、F、 CF_3 またはCl； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基； R^1 はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～5の炭化水素基)で示される構造単位(a)32～

36モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位 (b) 64～68モル%とからなる重量平均分子量10,000～1,000,000の含フッ素共重合体。

【請求項18】 式(1)において、 X^1 が CH_3 である請求項17記載の含フッ素共重合体。

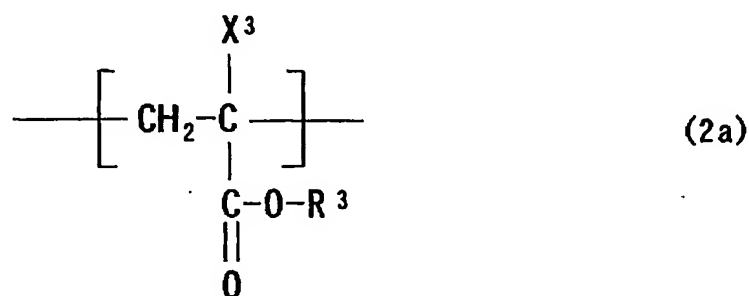
【請求項19】 式(1)：

【化5】



(式中、 X^1 はH、 CH_3 、F、 CF_3 またはCl； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基； R^1 はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～5の炭化水素基)で示される構造単位 (a) 15～62モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位 (b) 12～70モル%と式(2a)：

【化6】



(式中、 X^3 はH、 CH_3 、F、 CF_3 またはCl； R^3 はHまたはフルオロアルキル基。ただし式(1)で示される構造単位は除き、かつ R^3 がHのとき X^3 はHまたは CH_3 ではない)で示される構造単位 (c2) 1～40モル%とからなる重量平均分子量10,000～1,000,000の含フッ素共重合体。

【請求項20】 式(1)において、 X^1 が CH_3 である請求項19記載の含

フッ素共重合体。

【請求項 21】 構造単位 (a) 23～50 モル%と構造単位 (b) 33～70 モル%と構造単位 (c 2) 1～40 モル%とからなる請求項 19 または 20 記載の含フッ素共重合体。

【請求項 22】 構造単位 (c 2) を示す式 (2 a) における R^3 の炭素数が 4～6 である請求項 19～21 のいずれかに記載の含フッ素共重合体。

【請求項 23】 構造単位 (c 2) を示す式 (2 a) における R^3 が式 (3) :



(式中、n は 3～5 の整数) で示される請求項 22 記載の含フッ素共重合体。

【請求項 24】 構造単位 (c 2) を示す式 (2 a) における R^3 が $-CH_2C_4F_8H$ である請求項 22 記載の含フッ素共重合体。

【請求項 25】 構造単位 (c 2) を示す式 (2 a) における X^3 が $-CH_3$ である請求項 19～24 のいずれかに記載の含フッ素共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学的特性に加えて耐熱性や可撓性に優れた含フッ素光学材料および含フッ素共重合体に関する。本発明の光学材料は、特に、プラスチック系耐熱性光学ファイバー鞘材として好適である。

【0002】

【従来の技術】

従来、プラスチック光学材料としてポリカーボネート、非晶性ポリオレフィン、アクリル系樹脂などが検討されてきたが、高耐熱性 (高ガラス転移温度 T_g) でかつ低屈折率の材料はなかった。例えば、ポリカーボネートは耐熱性は高いが (T_g : 145℃)、屈折率 (1.58) も高い。また、非晶性ポリオレフィンに関しても同様である (T_g : 171℃、屈折率: 1.51)。アクリル系の材料は屈折率はフッ素化アクリレートを用いることで低くなる (1.45 以下) が、得られたポリマーは耐熱性に乏しかった ($T_g < 100^\circ\text{C}$)。

【0003】

特に、近年、プラスチック光ファイバーが自動車用のLAN用ケーブルとして採用されつつある。そうしたプラスチック光ファイバーのコア材として、透明性に優れ高屈折率である点からポリメチルメタクリレート（PMMA）が用いられており、鞘（クラッド）材としてはPMMAより屈折率の低い材料が必要となる。その場合、前述のように、低屈折率のものでは耐熱性が問題となってくる。

【0004】

これらの特性を満足させる材料としてパーフルオロヘプチルメタクリレート（特許文献1）、ヘキサフルオロネオペンチルメタクリレート（特許文献2、特許文献3、特許文献4）、 α -フルオロアクリレート（特許文献5）を使用する含フッ素共重合体が提案されている。

【0005】

しかしながら、パーフルオロヘプチルメタクリレートは得られる共重合体の可撓性を低下させ、基材（コア材）への密着性に劣るという欠点を有している。また、 α -フルオロアクリレートはその製造方法が限定されるため、共重合体のコストが高価になってしまうほか、加熱によって着色を生ずるという点でも改善の余地がある。

【0006】

また、ヘキサフルオロネオペンチルメタクリレート（以下、6FNPMということもある）を共重合成分として得られる共重合体は、それらの特許文献に記載されている全ての組成範囲において高T_gかつ低屈折率という効果が奏されているものではない。特に6FNPMが多いと光学材料としてときにもろくなり、可撓性に乏しくなる。一方、少ないと本来の特徴である高T_gかつ低屈折率の効果が得られない。

【0007】

たとえば特許文献2には6FNPMとメチルメタクリレート（MMA）の50／50（重量比）（27／73（モル比））の共重合体からなる光学材料が記載されているが、このものは屈折率が比較的高く、また特許文献3には6FNPMとMMAの90／10（重量比）（77／23（モル比））の共重合体からなる

光学材料が記載されているが、可撓性に劣る。さらに特許文献4には6FNPMが20モル%までの共重合体しか記載されていない。

【0008】**【特許文献1】**

特開昭49-129545号公報

【特許文献2】

特開平1-149808号公報

【特許文献3】

特開平2-110112号公報

【特許文献4】

特開平2-1711号公報

【特許文献5】

特開昭61-118808号公報

【0009】**【発明が解決しようとする課題】**

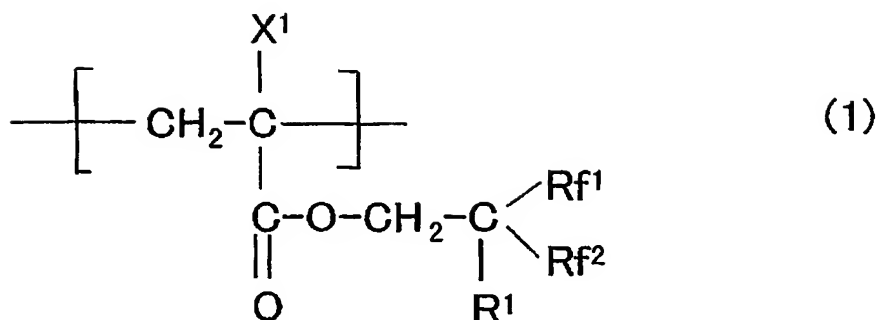
本発明者らは鋭意検討した結果、6FNPMまたはその類似化合物とMMA、さらに要すれば他の含フッ素単量体を特定の組成で組み合わせて得られる含フッ素共重合体が光学材料として極めて有用な物性を示すことを見出し、本発明を完成した。かかる特定の要素は先行文献に具体的に記載されておらず、また示唆もされていないものである。

【0010】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、式(1)：

【0011】

【化7】



【0012】

(式中、 X^1 はH、 CH_3 、F、 CF_3 またはCl； Rf^1 および Rf^2 は同じかまたは異なり、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基； R^1 はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～5の炭化水素基)で示される構造単位(a)32～36モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位(b)64～68モル%とからなる含フッ素共重合体からなる光学材料(以下、「光学材料1」という)に関する。

【0013】

また本発明は、前記式(1)で示される構造単位(a)15～62モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位(b)12～70モル%とこれらと共重合可能な含フッ素単量体に由来する構造単位(c)(ただし構造単位(a)は除く)1～40モル%とからなる含フッ素共重合体からなる含フッ素光学材料(以下、「光学材料2」という)に関する。

【0014】

光学材料2に使用する含フッ素共重合体としては、構造単位(a)23～50モル%と構造単位(b)33～70モル%と構造単位(c)1～40モル%とからなる含フッ素共重合体が好ましい。

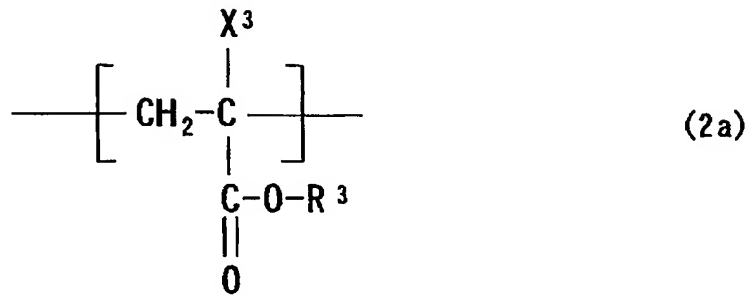
【0015】

また、本発明の光学材料1および2にそれぞれ使用され得る前記式(1)で示される構造単位(a)32～36モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位(b)64～68モル%とからなる重量平均分子量10,000～1,000,000の含フッ素共重合体、および

前記式(1)で示される構造単位(a) 15～62モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位(b) 12～70モル%と式(2a) :

【0016】

【化8】



【0017】

(式中、 X^3 はH、 CH_3 、F、 CF_3 またはC1； R^3 はHまたはフルオロアルキル基。ただし式(1)で示される構造単位は除き、かつ R^3 がHのとき X^3 はHまたは CH_3 ではない)で示される構造単位(c2) 1～40モル%とからなる重量平均分子量10,000～1,000,000の含フッ素共重合体は、いずれも新規な含フッ素共重合体である。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の光学材料1は、式(1)で示されるフルオロアクリレート誘導体由来する構造単位(a) 32～36モル%およびメチルメタクリレート(MMA)由来する構造単位(b) 64～68モル%を含む2元共重合体からなる。

【0019】

フルオロアクリレート誘導体(1)としては、 X^1 がH、 CH_3 、F、 CF_3 またはC1、特に CH_3 、F、さらには CH_3 であって、 R^1 および R^2 が同じかまたは異なり、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基、具体的には CF_3 、 CF_2CF_3 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、特に CF_3 、 R^1 がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～5の炭化水素基、具体的には CH_3 、 CH_2CH_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 CH_2CF_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 CH_2CF_2

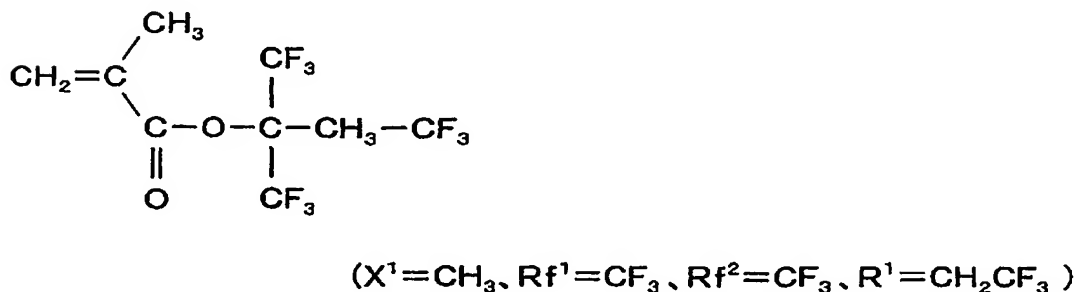
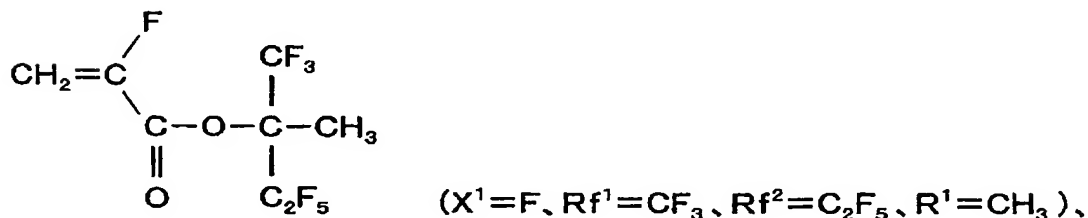
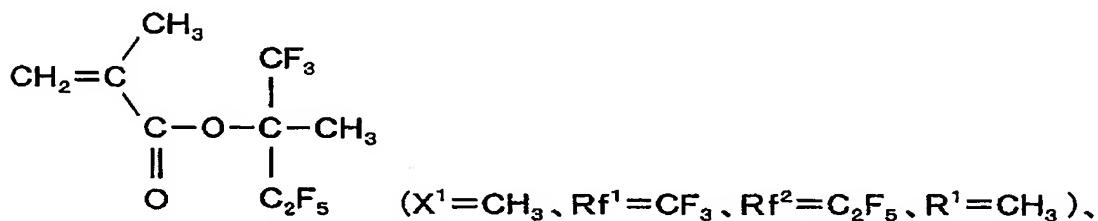
CF₃、特にCH₃であるのが好ましい。

【0020】

構造単位 (a) を与える非限定的な具体的化合物としては、ヘキサフルオロネオペンチルメタクリレート (6FNPM: X¹=CH₃、Rf¹=Rf²=CF₃、R¹=CH₃)、ヘキサフルオロネオペンチル α -フルオロアクリレート (6FNPF: X¹=F、Rf¹=Rf²=CF₃、R¹=CH₃)、2, 2-ビストリフルオロメチルブチルメタクリレート (X¹=CH₃、Rf¹=Rf²=CF₃、R¹=CH₂CH₃)、2, 2-ビストリフルオロメチルブチル α -フルオロアクリレート (X¹=F、Rf¹=Rf²=CF₃、R¹=CH₂CH₃)、

【0021】

【化9】



【0022】

が例示できる。これらのうち、耐熱性に優れ、合成が容易な点から6FNPM、6FNPFが好ましく、特に6FNPMが好ましい。

【0023】

構造単位 (a) が 32 モル% よりも少なくなると、たとえば特許文献 2 に記載されている 50/50 重量比 (すなわち、27/73 モル比) の共重合体のように屈折率が高くなっていき、本発明の効果が十分に達せられない。この極めて狭い範囲で高 T_g と低屈折率と優れた可撓性が得られる。36 モル% を超えると硬くかつ脆くなり、光ファイバーの鞘材などの可撓性が要求される製品には適用しにくい。構造単位 (a) の下限は、好ましくは 33 モル% である。好ましい上限は 35 モル% である。

【0024】

本発明の光学材料 2 は、構造単位 (a) と構造単位 (b) を必須とし、さらに含フッ素単量体に由来する構造単位 (c)、さらに要すれば、任意成分として構造単位 (a) および (c) 以外の共重合可能な単量体に由来する構造単位 (d) を含む 3 元以上の含フッ素共重合体からなる。

【0025】

光学材料 2 において、構造単位 (a) が少なくなると T_g が低くなりかつ屈折率が高くなっていき、高 T_g (耐熱性) と低屈折率を同時に満たすことができなくなる。構造単位 (a) の下限は好ましくは 20 モル%、特に好ましくは 28 モル% である。構造単位 (a) が多くなると可撓性などの機械的特性が光学材料として不適切になっていく。上限は 60 モル%、好ましくは 50 モル% である。

【0026】

また構造単位 (b) が少なくなると可撓性などの機械的特性が光学材料として不適切になっていく。構造単位 (b) の下限は好ましくは 20 モル%、特に好ましくは 33 モル% である。構造単位 (b) が多くなると、その分、含フッ素構造単位が少なくなり、高 T_g (耐熱性) と低屈折率を同時に満たすことができなくなる。上限は好ましくは 70 モル%、特に好ましくは 68 モル% である。

【0027】

構造単位 (c) は、含まれるフッ素原子により低屈折率化と高 T_g 化を図り、かつ可撓性の向上にも貢献する。したがって、構造単位 (a) が少ないときには構造単位 (c) を多くし、また構造単位 (a) が多い場合は可撓性の向上を構造

単位 (b) とバランスを保ちながら達成できるように含有量が 1 ~ 40 モル% の範囲内で調整される。

【0028】

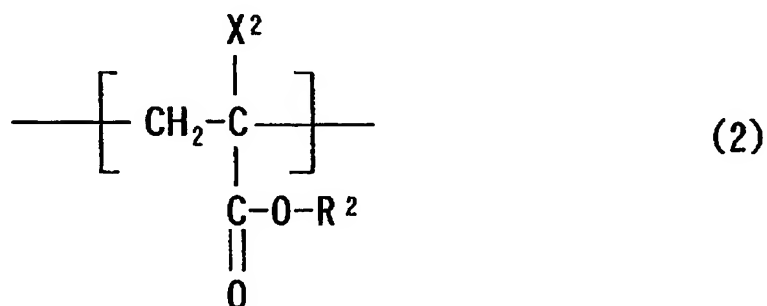
通常、目的とするモル比の共重合体を得るには、重量部に換算した対応する単量体を重合すればよい。たとえば本発明の光学材料 2 の場合、構造単位 (a)、(b)、(c) を与える各単量体の分子量を $M1$ 、 $M2$ 、 $M3$ とし、モル比をそれぞれ $m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ とするとき、構造単位 (a) を与える単量体の重量分率は $(m1 \times M1) / (m1 \times M1 + m2 \times M2 + m3 \times M3)$ 、構造単位 (b) を与える単量体の重量分率は $(m2 \times M2) / (m1 \times M1 + m2 \times M2 + m3 \times M3)$ 、構造単位 (c) を与える単量体の重量分率は $(m3 \times M3) / (m1 \times M1 + m2 \times M2 + m3 \times M3)$ と表わされる。

【0029】

光学材料 2 において使用する含フッ素共重合体において、構造単位 (c) としては式 (2) :

【0030】

【化10】



【0031】

(式中、 X^2 は H、 CH_3 、F、 CF_3 または Cl ; R^2 は H またはフルオロアルキル基。ただし式 (1) で示される構造単位は除き、かつ R^2 が H のとき X^2 は H または CH_3 ではない) で示される構造単位 (c1) が好ましい。

【0032】

構造単位 (c) として構造単位 (c1) を採用することにより、より細かな Tg および屈折率の調整が可能になる。

【0033】

X²としては、H、CH₃、F、CF₃またはC₁、特にCH₃、F、さらにはCH₃が好ましい。

【0034】

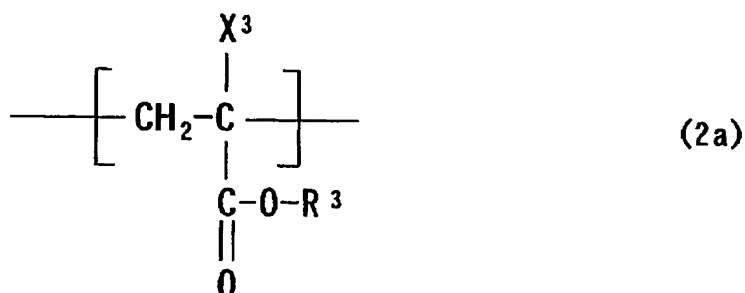
R²の具体例としては、たとえば-CH₂CF₃、-CH₂CF₂CF₃、-CH(CF₃)₂、-CH₂(CF₂)₄F、-CH₂CH₂(CF₂)₄F、-CH₂CH₂(CF₂)₆F、-CH₂CH₂(CF₂)₈F、-CH₂CF₂CF₂H、-CH₂CF₂CF₂CF₂H、-CH₂CF₂CFHCF₃、-CH₂(CF₂)₄H、-CH₂(CF₂)₅H、-CH₂(CF₂)₆H、-CH₂(CF₂)₈Hなどがあげられる。

【0035】

特に好ましい構造単位(c₁)としては、式(2a)：

【0036】

【化11】



【0037】

(式中、X³およびR³は前記と同じ)で示される構造単位(c₂)が好ましい。

【0038】

特に、構造単位(c₁)および(c₂)におけるR²またはR³の炭素数が小さくなると可撓性を付与する効果が少なくなる傾向があり、長鎖になると耐熱性が低下する(T_gが低くなる)傾向にある。炭素数は4～6が好ましい。さらにポリメチルメタクリレート(PMMA)との相溶性に優れ、溶剤への溶解性も優れることから、R²またはR³の末端はHであることが好ましい。

【0039】

具体的にはR²またはR³が式(3)：



(式中、 n は3～5の整数)で示されるフルオロアルキル基、さらには $-\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ であることが好ましい。

【0040】

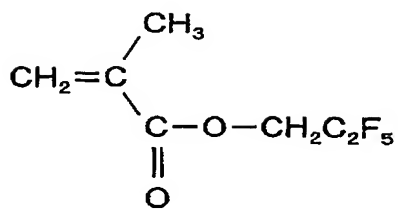
構造単位(c1)または(c2)を示す式(2)または(2a)における X^2 または X^3 が $-\text{CH}_3$ であることが、構造単位(b)であるMMAとの共重合の均一性に優れる点で好ましい。

【0041】

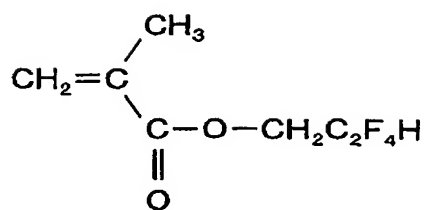
構造単位(c)を与える好ましい具体的単量体としては、たとえばメタクリル系:

【0042】

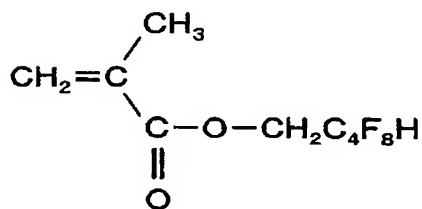
【化12】



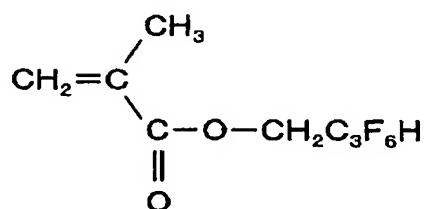
(5FM)



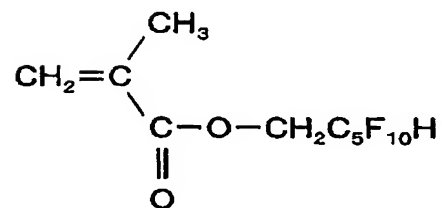
(4FM)



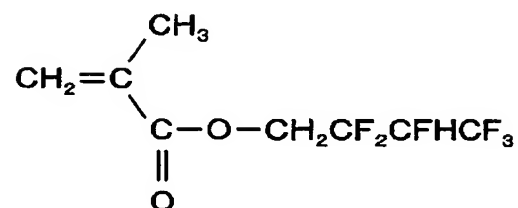
(8FM)



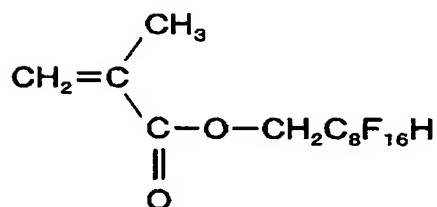
(6FM)



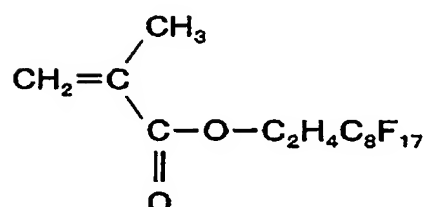
(10FM)



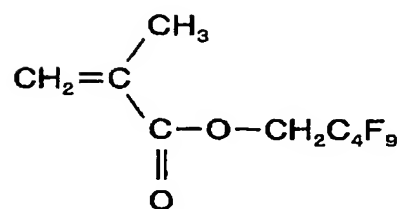
(i6FM)



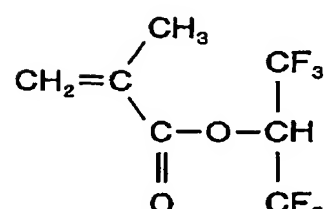
(16FM)



(17FM)



(9FM)



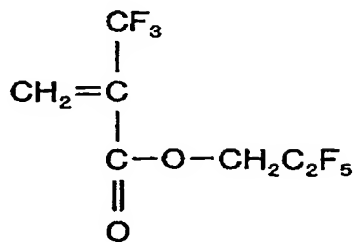
(HFIPM)

【0043】

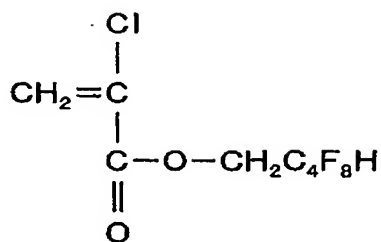
α -トリフルオロアクリル系:

【0044】

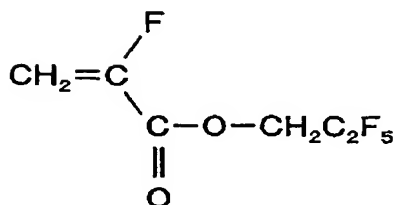
【化13】



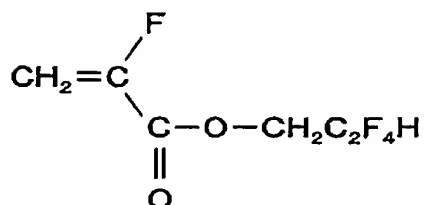
(5FC)



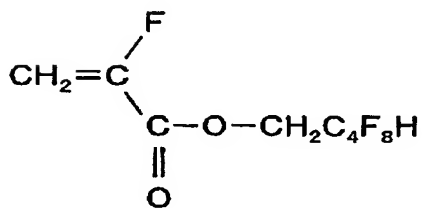
(8FC)



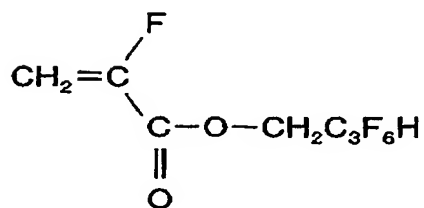
(5FF)



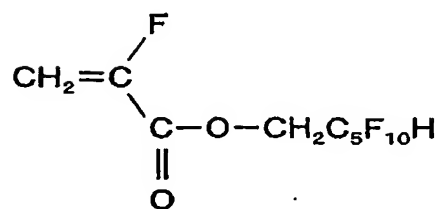
(4FF)



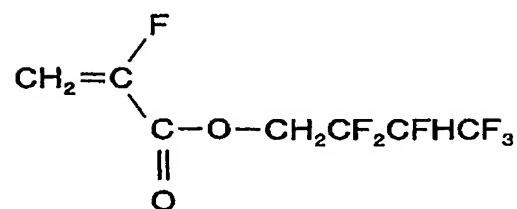
(8FF)



(6FF)



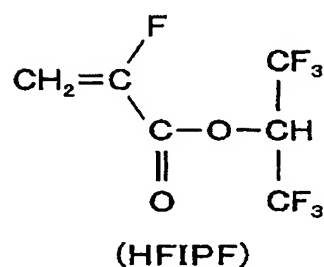
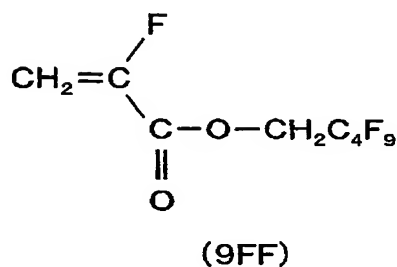
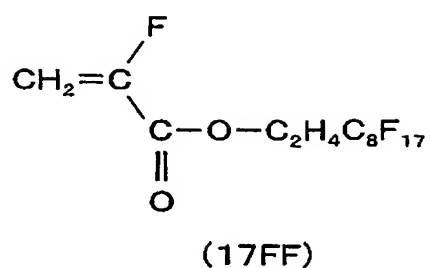
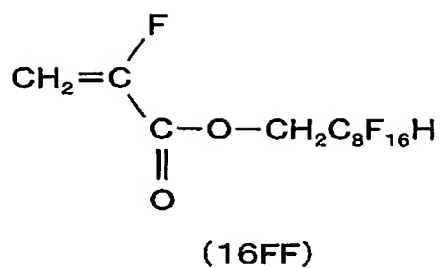
(10FF)



(i6FF)

【0045】

【化14】

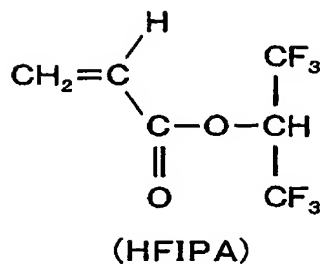
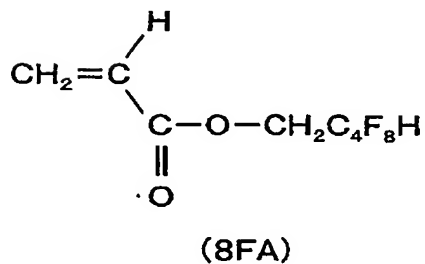
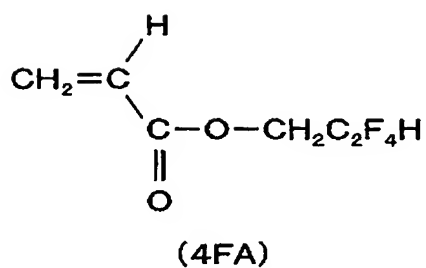
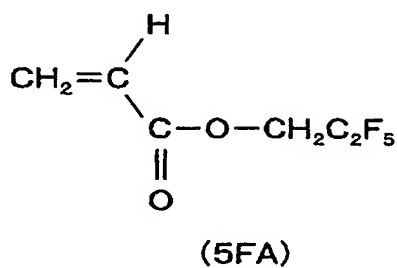


【0046】

アクリル系:

【0047】

【化15】

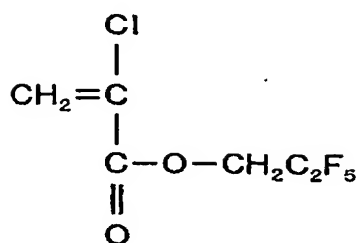


【0048】

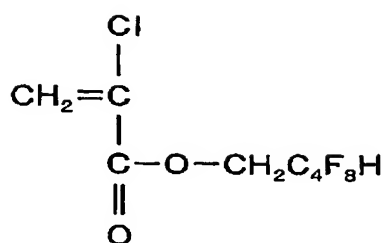
α -クロロアクリル系:

【0049】

【化16】



(5FC)



(8FC)

【0050】

などがあげられる。これらのうち、屈曲性、機械的特性、耐熱性に優れる点から、8FM、6FM、10FM、HFIPMが特に好ましい。

【0051】

本発明においては、含フッ素共重合体として上記構造単位(a)、(b)、(c)(c1およびc2)に加えて、これらと共重合可能な非フッ素系単量体に由来する構造単位(d)(ただし、メチルメタクリレートは除く)を含む共重合体を用いることができる。

【0052】

構造単位(d)を与える共重合可能な非フッ素系単量体としては、アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2-HEMA)、グリシジルメタクリレート(GMA)、エチルアクリレート(EA)などがあげられる。特にアクリル酸、メタクリル酸は機械的強度を向上させるという性質を共重合体を与えることができるので、好ましい。構造単位(d)の共重合体中の含有量は、0~10モル%、好ましくは0~5モル%、特に好ましくは0~1モル%である。下限は共重合による効果が奏される量であればよく、たとえば0.01モル%程度が通常である。

【0053】

光学材料2用の非限定的な含フッ素共重合体の好ましい具体例としては、6FNPM/MMA/8FM、6FNPF/MMA/8FM、6FNPM/MMA/HFIPM、6FNPM/MMA/10FM、6FNPM/MMA/8FM/M

Aなどがあげられる。特に屈曲性、耐熱性に優れる点から、6FNPM/MMA/8FM、6FNPM/MMA/8FM/MAが好ましい。

【0054】

本発明の光学材料1および2（以下、区別しない場合は単に「光学材料」という）に使用する含フッ素共重合体の重量平均分子量は10,000～1,000,000、さらには50,000～800,000、特に100,000～500,000であるのが、溶剤溶解性がよく、熔融粘度が低めであり、成形性が良好な点から好ましい。

【0055】

本発明の光学材料は高T_gで低屈折率で可撓性に優れたものであり、このものはT_gが100℃以上で、屈折率が1.440以下で、かつフッ素含有率が20重量%以上であるものが好ましい。

【0056】

T_gは、好ましくは105℃以上である。上限は高いほどよいが、通常150℃までである。屈折率は、好ましくは1.430以下である。下限は小さいほど好ましいが、1.415までである。フッ素含有率は、好ましくは30重量%以上、さらには35重量%以上である。上限は組成から決まり、50重量%程度である。

【0057】

なお、本発明で定義するT_g（ガラス転移温度）は、DSC（示差走査熱量計）を用いて、1st runを昇温速度10℃/分で200℃まで上げ、200℃で1分間維持したのち降温速度10℃/分で25℃まで冷却し、ついで昇温速度10℃/分で得られる2nd runの吸熱曲線の間接点をT_gとする。

【0058】

また、屈折率は、ナトリウムD線を光源として25℃においてアッペの屈折率計を用いて測定した値を屈折率とする。

【0059】

フッ素含有率（重量%）は、酸素フラスコ燃焼法により試料10mgを燃焼し、分解ガスを脱イオン水20mlに吸収させ、吸収液中のフッ素イオン濃度をフ

フッ素選択電極法（フッ素イオンメータ。オリオン社製の901型）で測定することによって求める。

【0060】

本発明の光学材料は前記のとおり、可撓性に優れている点でも従来の光学材料と異なる。可撓性はフレキシブルデバイス、たとえば光ファイバーや光インターコネクション、フレキシブル回路で重要な要求特性である。

【0061】

可撓性は、含フッ素共重合体を230℃に加熱しオリフィスから押し出して直径1mmの共重合体繊維を作製し、この繊維を25℃の環境下で半径の異なる鋼鉄製の丸棒に1周巻きつけ、共重合体繊維にひびが入ったときの丸棒の半径で評価する。本発明では丸棒として6mm、10mm、15mm、20mm、30mmの半径のものを使用した。

【0062】

本発明の組成範囲外の含フッ素共重合体には屈折率の要件は満たすものもあるが、その材料の可撓性は15mm（丸棒半径）以上である。本発明の光学材料では、前記の特性を満たしたうえで、可撓性を10mm以下、組成をさらに調整することにより6mm（丸棒半径）未満、すなわち半径6mmの丸棒に巻き付けてもひびが生じないものとなる。

【0063】

そのほか本発明の光学材料は、熱分解温度 T_d 、光透過性、メルトインデックスMIなどの特性においても優れた性質を奏する。これらについては実施例で示す。

【0064】

本発明の光学材料は各種の光デバイスの材料として使用できる。たとえば光学ファイバーの鞘材料、反射防止コーティング材料、レンズ材料、光導波路材料、プリズム材料、光学窓材料、光記憶ディスク材料、非線形型光素子、ホログラム材料、フォトリソグラフィ材料、発光素子の封止材料などに使用可能である。

【0065】

特に光学ファイバーの鞘材料、とりわけコア材がポリメチルメタクリレート（

PMMA)である光学ファイバーの鞘材料として好適である。

【0066】

PMMAをコア材とし本発明の光学材料を鞘材（クラッド材）とする光学ファイバーは、光学ファイバーとしての特性に加えてT_gが高く耐熱性に富み、可撓性にも優れるので、高温環境下で狭い場所に配設するファイバーとして特に有用である。たとえば自動車のエンジンルーム、自動車のインターパネル、自動車の天井、ヘッドライト内部などに配設するときには他の材料にない優れた効果を奏する。

【0067】

本発明は、前記式（1）で示される構造単位（a）32～36モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位（b）64～68モル%とからなる重量平均分子量10,000～1,000,000の含フッ素共重合体、および前記式（1）で示される構造単位（a）15～62モル%とメチルメタクリレート由来の構造単位（b）12～70モル%と前記式（2a）で示される構造単位（c2）1～40モル%とからなる重量平均分子量10,000～1,000,000の含フッ素共重合体にも関する。

【0068】

かかる含フッ素共重合体の好ましいものは、光学材料の説明で摘示したものがあげられる。

【0069】

本発明の含フッ素共重合体を製造する重合法は、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの一般に用いられている方法が採用され得る。

【0070】

重合開始剤としては、塊状、溶液および懸濁重合法においては、たとえばアゾビスイソブチロニトリル、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシケタール、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド（*t*-ブチルD）などのラジカル重合開始剤があげられる。乳化重合法においては、たとえば過硫酸ア

ンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩；またはこれら過硫酸塩などの酸化剤、亜硫酸ソーダなどの還元剤および硫酸鉄(II)などの遷移金属の塩類のレッドクス開始剤が用いられる。

【0071】

前記の塊状、溶液および懸濁重合法において、含フッ素共重合体の分子量を調整する目的でメルカプタン類などの連鎖移動剤を用いることが好ましい。連鎖移動剤としては、たとえばn-ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、メルカプト酢酸n-ブチル、メルカプト酢酸イソオクチル、メルカプト酢酸メチルなどのメルカプト基含有化合物があげられる。

【0072】

前記の溶液および懸濁重合法において、溶剤としてはHCF₃-225などのフッ素系溶剤または酢酸ブチル、メチルイソブチルケトンなどの炭化水素系溶剤が代表例としてあげられる。

【0073】

重合温度は通常0～100℃の範囲で上記重合開始剤の分解温度との関係で決められるが、多くの場合、10～80℃の範囲が好ましく採用される。

【0074】

また、上記重合反応で調整することのできる本発明の重量平均分子量は、通常1万～100万（GPCによるポリスチレン換算の値）、好ましくは10万～50万の範囲である。

【0075】

これらの含フッ素共重合体は、前記の範囲のT_g、屈折率およびフッ素含有量を有している。

【0076】

【実施例】

つぎに実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限られるものではない。

【0077】

実施例 1

6FNPMの50部、メチルメタクリレート(MMA)の30部、8FMの20部、n-ラウリルメルカプタンの0.04部、アゾイソブチロニトリルの0.025部を500mlのガラス製フラスコ内で溶解混合し、脱気および窒素置換を繰り返し、密封した後、70℃で16時間重合させた。

【0078】

重合終了後、生成物にアセトン300gを加えて溶解させ、得られた溶液をメタノール5リットルに注ぎ込んだ。沈殿した重合物を液体から分離し、100℃の温度で10時間減圧乾燥し、固体状の重合体を92g(収率92%)得た。

【0079】

得られた重合体を¹⁹F NMR、¹H NMRおよびIR法で測定し、6FNPM/MMA/8FM=34/54/12(モル%)の共重合体であることを確認した。フッ素含有率は32重量%であった。

【0080】

また、得られた共重合体の重量平均分子量、屈折率、ガラス転移温度、熱分解温度、メルトインデックス、光透過率および可撓性を調べた。結果を表1に示す。

【0081】

なお、物性値の測定法は次の方法による。

【0082】

(1) 重量平均分子量(M_w)

GPC法により測定する(ポリスチレン換算)。

【0083】

(2) 屈折率

前記の方法(25℃)。使用した屈折率計は、(株)アタゴ光学機器製作所製のアッペ屈折率計。

【0084】

(3) ガラス転移温度(T_g)

前記の方法。使用した示差走査熱量計は、セイコー電子(株)製の示差走査熱量計。

【0085】

(4) 熱分解温度 (Td)

島津製作所製 TGA-50 型熱天秤を用い、10℃/分の昇温速度で重量減少の始まる温度を測定する。

【0086】

(5) メルトインデックス (MI)

(株) 島津製作所製の降下式フローテスターを用い、各共重合体を内径 9.5 mm のシリンダーに装着し、温度 230℃ で 5 分間保った後、7 kg のピストン荷重部に内径 2.1 mm、長さ 8 mm のオリフィスを通して押し出し、10 分間に押し出された共重合体のグラム数で表現する。

【0087】

(6) 光透過率 (T)

芯材にポリメチルメタクリレート、鞘材に含フッ素共重合体を用い、230℃ にて複合紡糸し、直径 300 μ m (鞘材厚さ 15 μ m)、長さ 500 mm の光学ファイバーを作製する。この光学ファイバーの波長 650 ~ 680 nm の光で透過度を測定する。

【0088】

(7) 可撓性 (F)

前記の方法。

【0089】

実施例 2

単量体として、6 F NPM の 60 部、MMA の 15 部、8 FM の 25 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 1 に示す。

【0090】

実施例 3

単量体として、6 F NPM の 45 部、MMA の 40 部、8 FM の 15 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重

合体の組成、および各種物性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 1 に示す。

【0091】

実施例 4

単量体として、6FNPMの58部およびMMAの42部を用いた以外は実施例 1 と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 1 に示す。

【0092】

比較例 1

単量体として、6FNPMを100部単独で用いた以外は実施例 1 と同様にして6FNPMの単独重合体を得た。得られた重合体の各種物性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 1 に示す。

【0093】

比較例 2

単量体として、6FNPMの90部およびMMAの10部を用いた以外は実施例 1 と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 1 に示す。

【0094】

比較例 3

単量体として、6FNPMの50部およびMMAの50部を用いた以外は実施例 1 と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 1 に示す。

【0095】

比較例 4

単量体として、6FNPMの30部およびMMAの70部を用いた以外は実施例 1 と同様にして含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の組成、および各種物性を実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 1 に示す。

【0096】

【表 1】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
仕込み単量体 (重量部)								
6 F N P M	50	60	45	58	100	90	50	30
M M A	30	15	40	42	—	10	50	70
8 F M	20	25	15	—	—	—	—	—
共重合体組成 (モル%)								
6 F N P M	34	49	28	34	100	77	27	14
M M A	54	33	64	66	—	23	73	86
8 F M	12	18	8	—	—	—	—	—
物性								
M w	2 5 万	3 0 万	2 8 万	4 0 万	2 2 万	2 4 万	3 1 万	3 7 万
F 含有率 (重量%)	32	34	27	24	43	39	22	13
屈折率	1.425	1.421	1.434	1.437	1.399	1.408	1.445	1.463
T g (°C)	105	110	120	120	123	120	121	119
T d (°C)	288	270	290	285	272	262	280	280
M I (g / 1 0 min)	40	35	35	30	45	43	34	32
透過率 (%)	84	82	85	82	80	81	80	75
可撓性 (半径mm)	<6	<6	<6	<6	20	20	15	<6

【0097】

【発明の効果】

本発明による含フッ素光学材料は、従来では達成し得なかった高T_g、低屈折率、良好な可撓性、低コストを兼ね備えた材料で、耐熱性光学繊維プラスチック系鞘材として極めて有効である。特に車載用のプラスチック光学ファイバーとし

て有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光学的特性に加えて耐熱性や可撓性に優れた含フッ素光学材料および含フッ素共重合体、特に、プラスチック系耐熱性光学ファイバー鞘材として好適な材料を提供する。

【解決手段】 ヘキサフルオロネオペンチルメタクリレート類由来の構造単位（a）25～65重量%とメチルメタクリレート由来の構造単位（b）5～45重量%とこれらと共重合可能な含フッ素単量体に由来する構造単位（c）1～45重量%とからなる含フッ素共重合体からなる含フッ素光学材料。各種の光学材料、特に耐熱性光学ファイバーの鞘材として有用である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 6 2 9 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社